

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-003647

(43)Date of publication of application : 10.01.1985

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

B01J 13/02

(21)Application number : 58-112223

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1983

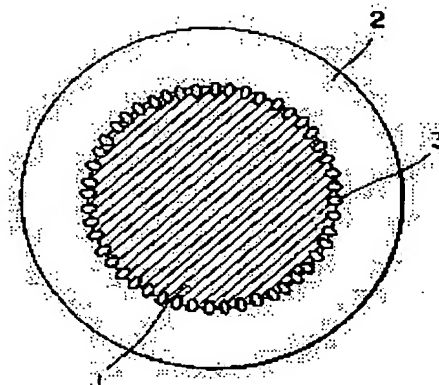
(72)Inventor : SASOU NORIE

(54) MICROCAPSULE TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve developability, transferability and pressure fixability and to obtain excellent resistance to blocking, impact and wear by providing a layer containing magnetic powder between a core material and a shell.

CONSTITUTION: A layer 3 of a magnetic body containing magnetic powder is provided between a core material 1 and a shell 2. Such microcapsule (MC) toner is obtained by sprinkling magnetic powder to a core material consisting of, for example, a butadiene graft polymer and low molecular weight PE, etc. and coating a polymer solution thereon then drying the coating. The MC toner does not require control of dispersion of the magnetic powder in the core material 1 and has no possibility of generating deviation in magnetic powder dispersion in the core material. With the MC structure the toner has excellent fixability, shelf life, environmental stability, etc. and further the developability and transferability satisfactory to all photoconductive materials are obtained. The fixability, shelf life and environmental stability are thus made satisfactory overall.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—3647

⑤ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08
B 01 J 13/02

識別記号

庁内整理番号
7265—2H
8317—4G

④ 公開 昭和60年(1985)1月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ マイクロカプセルトナー

南足柄市竹松1600番地富士ゼロ
ックス株式会社竹松工場内

⑮ 特 願 昭58—112223
⑯ 出 願 昭58(1983)6月22日
⑰ 発 明 者 佐宗乃里恵

⑱ 出 願 人 富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂3丁目3番5号
⑲ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1 発明の名称 マイクロカプセルトナー

2 特許請求の範囲

芯物質と外殻とを備え、前記芯物質と前記外殻との間に、磁性体粉末を含有する層を有することを特徴とする静電荷現像用マイクロカプセルトナー。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する乾式現像剤に関し、特に、マイクロカプセル構造の磁性トナーに関するものである。

従来技術

静電荷像の形成法は、従来周知であり、例えば、電子写真法においては、通常光導電層を帯電させた後原図に落いた光像を照射し、光照射部分の静電荷を減少又は消滅させて静電潜像を形成する。

そしてこの静電潜像を乾式現像剤で現像する方法としてはキャリア及びトナーの二種の粒子を使用するものの外、特にキャリア粒子を用いる事なくトナー粒子のみを使つて現像する一成分現像法が知られている。

この一成分現像法にも各種の形態が存在するが、中でも磁性トナーを用い磁気ブラシ現像法で現像する方法が代表的である。これはトナーの磁性を利用し、磁気ロール等によりトナーを静電潜像部

へ搬送し、静電誘導、誘電分極、摩擦帯電等に基づくトナーの電荷と静電荷像間のクーロン力を、トナーと磁気ロール間の磁気引力より大きくなる様にコントロールする事で現像が行なわれると考えられる。

この様な方式はキャリアを使用しないため、キャリア粒子の汚染、即ち現像剤の劣化という問題が生ぜず、現像機構も簡便となるなど多くの利点を有するが、光導電体上に現像されたトナー像を、紙等に転写する事は極めて困難であり、現像性と転写性を如何にして両立させるかといふ事が重大な問題であつた。

磁性トナーは、一般に結着樹脂、強磁性体微粉末、染料料、導電性調節剤及びその他添加剤から成り、前述の様に比較的導電性のトナーを使用する場合には静電誘導によるトナーへの電荷注入が、又比較的絶縁性のトナーを用いた場合には誘電分極、或いは摩擦帯電電荷が、現像性を支配すると考えられる。しかしながら、前者の様な高導電性トナーを用いると、非常に良好な現像トナー像を

得る事は可能であるが、静電転写時にトナー像の飛散が生じ、満足な画像を得る事が出来ない。一方、後者の様な高絶縁性トナーを用いると、確かに転写は良好に行なわれるが、それ以前の現像トナー像はエッジ効果が強く、又非画像部の地汚れ、現像ムラ等が頻発し、十分な像が得られない。

例えば、特開昭52-102731号では、 10^{11} 以下以下の磁性トナーを用いると、現像は良好だが転写が不十分であり、 10^{12} 以上の高絶縁性トナーを用いると転写は良好となるが、トナーの誘電分極が現像を支配するため、十分な現像トナー像を得るためには、酸化亜鉛感光材の様な電界強度の変化が大きいものを使用しなければならないとしている。

磁性トナーの歴史は古く、特公昭37-14799号に既に基本的なアイデアが見られるが、転写型電子写真等に応用する場合には未だに現像性と転写性を十分両立させる事ができず、問題の解決が要求されている。

この様な現像法にて現像された画像は必假に広

じて紙等に転写され、その後加熱によりトナーを溶融させるか、又は溶剤によりトナーの結着樹脂を軟化させるか、或いは又単に圧力によりトナーを変形させるかして紙等に定着される。

トナーを熱、溶剤を使う事なく圧力のみで定着する圧力定着法は他の定着法に比べ、省エネルギーであること、無公害であること、火災の危険がないこと、定着装置の予熱が不要であることといふ多くの利点を有する。しかしながら、トナーが実用的な圧力に応じて感圧変形する性質と定着トナー像の強度、或いはトナーの製造性、耐プロッキング性、耐衝撃性等とは相反する要求特性であるため、これら諸特性をすべて満足させる事は極めて困難な問題であり、過去に多くの研究開発が行なわれてきた。

例えば、特公昭44-9880号には、炭素数6~25の脂肪族炭化水素成分を含むトナーが、又特開昭52-119231号には、結晶性ワックスとエチレン酢酸ビニル共重合体等を含むトナーが提案されている。

この様なワックス状材料は感圧変形性といふ面では確かに優れているが、定着像強度が弱く、指等で定着像を擦ると簡単にはがれたり、画像を汚染したりする。又、感光体及び二成分現像剤として使用した場合にはキャリア粒子表面に付着しやすく、それらの劣化、特性変質の原因ともなる。更に、ポリエチレン等の結晶性樹脂を主結着樹脂として用いる場合には、トナーの製造性が悪く、結晶化度、結晶形態の制御が難しいため、特性の安定したトナーが得られないという欠点を有する。

一方、特開昭48-75033号、特開昭48-78931号には、硬質樹脂と軟質樹脂から成るブロック共重合体等を用い、前記の多くの要求特性を満足させようという提案がなされている。この場合、トナーに十分な感圧変形性を付与する程度に軟質成分の量を多くすると、混練・粉碎法によりトナーを調整する場合には粉碎が不能となる。又、スプレイドライ法でトナーを調整する場合には、粉碎工程が不要であるため、この様な問題は生じないが、脚液が困窮となり、出来上つた

トナーの定着性と耐ブロッキング性の両立が難しい。更に、どのような製造法でトナーを調製する場合でも、これらのブロック或いはグラフト共重合体の様な多相ポリマーは前記の結晶性ポリマーと同様にその多相構造、つまりモルフオロジーの制御が難しく、製造条件、原料特性の些細な変化によつてトナーのモルフオロジーが、そして最終的にはトナーの特性が大きく変動するといつた問題がある。

又、特開昭51-87042号には、ポリエチレンワックスの様な結晶性樹脂を主体に若干のビニル系樹脂等をブレンドする事により、圧力定着性の改善を図っているが、主樹脂樹脂として結晶性樹脂を用いる限りは前述の様な結晶性樹脂特有の問題が存在する。更に、ブレンドをする場合には、相溶性の良好な樹脂どうしをブレンドするのでは、相反する多くの要求特性を満足しえず、当然非相溶性の樹脂どうしをブレンドする事となるが、この場合も同様にその多相分散構造の制御が極めて難しい。非相容性の樹脂どうしをブレンド

する場合には、その製造性が不安定であるばかりでなく、トナーの粉体流動性、帯電性等の電気特性が著しく悪化してしまふ。特に多くの成分から構成される圧力定着トナーでは磁性粉の分散が不均一になりやすく、混練・粉砕により、磁性粉を多く含有するトナーと少ないトナーが出来やすい。これは一成分現像剤の電荷分布を広くし、画質を劣化させる原因になり、さらには画質維持性も極端に悪くなる。これら一成分圧力定着用磁性トナーの欠点を解決するために、芯物質に、液体や軟質物質中に磁性粉を分散させたものを用い、外殻に比較的硬い樹脂を用いて、耐ブロッキング性、耐衝撃性、粉体流動性の向上を狙つたマイクロカプセル構造の磁性トナー、いわゆるマイクロカプセルトナーが提案されている。

しかし、この様なマイクロカプセルトナーは芯物質として、液体を用いた場合、液体による画像のにじみが生じ易い事、外殻から液体がにじみ出やすい等の欠点がある。また芯物質として、高級脂肪酸、ワックスなどの固体の軟質物質を用いた

場合磁性粉を均一に分散させる事が比較的困難であつた。特に、溶融混練法は、溶剤を用い無いので、残留溶剤による現像剤の急速変化が無いが、磁性粉の分散が不均一になりやすく、前記の多相構造の圧力定着トナーの欠点と同様、粉砕後、磁性粉の偏りが生じる。磁性粉の少ないトナーは、磁力が弱いため、現像されやすく、非画像部の汚れとなつたり、画像部周辺を荒す原因となる。さらに、磁力の強いトナーは、現像されずに、いつまでも現像器内部に溜まり、画像濃度の低下を招く事になる。

この様に、従来のマイクロカプセル構造のマイクロカプセルトナーでは、現像性・転写性と圧力定着性の両立はかなり困難であつた。

発明の目的

本発明の目的は、前述したような従来技術の問題点にかんがみ、種々な周囲条件に対して現像性、転写性及び圧力定着性が良好で、耐ブロッキング性、耐衝撃及び耐摩耗性も良好で、しかも、安定に製造しうる静電荷現像用マイクロカプセルトナ

ーを提供することである。

発明の構成

本発明による静電荷現像用マイクロカプセルトナーは、芯物質と外殻とを備え、前記芯物質と前記外殻との間に、磁性体粉末を含有する層を有することを特徴とする。

実施例

次に、添付図面に基づいて本発明の実施例について本発明をより詳細に説明する。

添付図面は、本発明による静電荷現像用マイクロカプセルトナーの一実施例の構成を暗示する断面図である。この図に示されるように、本発明のこの実施例のマイクロカプセルトナーは、芯物質1と外殻2とを備え、芯物質1と外殻2との間に、磁性体粉末を含有する磁性体含有層3が設けられている。図では、トナー全体の形状を球状として示しているが、形状は必ずしもこれに限定されない。

ここで、芯物質1としては、特に限定されないが、圧力定着性磁性トナーに従来より用いられて

いる物質が適宜使用される。つまり、常温で約 200 kg/cm^2 以下の圧力にて容易に塑性変形もしくは、粘弾性変形可能であり、普通紙の繊維にからみやすいもの、あるいは常温常圧下で粘着性を示すもの、例えば軟質物質、粘着付与剤などが一種以上用いられる。たとえば、常温で感圧変形可能な樹脂状物としては、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸、及び脂肪酸アミド等のそれら誘導体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン及びポリプロピレン、酸化ポリエチレン及びポリプロピレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、有機酸グラフトポリエチレン、ゴム状アクリル酸系共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブタレート、シリコン及びその変性樹脂、ポリカーボネート、フッ素系ゴム及びワックス、ニトリルラバー、クロロプレンラバー、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリアルキド等の合成樹脂状物、或いは天然樹脂状物から一種以上選択できる。

200 emu/g 程度の範囲のものは不都合なく使用する事が可能であつた。磁性体粉末の粒径はトナーの粒径との関連で決定されるが、通常の粒径数十 μ のトナーに対しては、 $0.01 \sim 1 \mu$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu$ 程度のものが使用しやすい。又、磁性体粉末の形状は等に限定する必要はない。

なお、磁性体粉末は一般に比較的水性の表面を有する。そのため、芯物質や外殻物質との粘着性を良好にするために、その表面をステアリン酸等の高級脂肪酸及びその誘導体シラン系、チタネート系等のカップリング剤等で親油化処理して用いても良い。

トナー中にはこの外、昇華性、非昇華性の染料、特に着色を目的としない体質顔料をも含む顔料、可塑剤、補強剤、劣化防止剤、帯電極性制御剤等を必要に応じて添加する事が出来る。これらの物質は目的に応じて芯物質及び外殻物質のどちらかあるいは双方に内部添加しても良いが、特に、外殻物質に添加した方がより良好と考えられる。

本発明の外殻2に用いられる物質は、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、或いはスチレン系、アクリル系樹脂等のビニル系樹脂が一般にしばしば用いられる。これら樹脂は結晶性であつても、非晶性であつても構わないが、使用時又は保存時にトナー粒子が相互に、ブロッキングしない様に、ガラス転移点或いは融点が 50°C 以上である事が望ましい。

又、磁性体含有層8に含有させる磁性体粉末としては、鉄磁性を示すあらゆる材料が用いられる。例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の金属、金属酸化物、合金等が用いられる。磁性トナーの場合、四三酸化鉄、三二酸化鉄、コバルト系加酸鉄、フェライト、ニッケル粉末等がしばしば使用され、その添加量は現像条件や用いる磁性体の粒径により決定されるが、芯物質100重量部に対して20重量部から200重量部の範囲で配合するのが望ましい。磁性体の磁気特性も、添加量、現像方式に依存するため、明確に定義する事は難しいが、飽和力 $50 \sim 7000\text{G}$ 、飽和磁化 $50 \sim$

更に又、トナー粒子の流動性、現像、転写性、保存安定性をより以上に改善するために、或いは光導電体表面へのトナーのフィルムリングを防止し、トナーのクリーニング性を向上させるために、トナー粒子と共に混合して使用する外部添加剤を併用しても良い。この外部添加剤はステアリン酸等の長鎖脂肪酸及びそのエステル、アミド、金属塩、二酸化モリブデン、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛、炭化ケイ素、酸化ホウ素、シリカ、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛等の微粉末、フッ素系樹脂粉末、その他ワックス状物質、架橋又は非架橋樹脂粉末であり、必ずしも限定できないが、通常臨界表面張力 30 dyn/cm 以下の低表面エネルギーを有するか、又は摩擦係数 0.1 以下の平滑な表面を有する固体微粒子、或いは非粘着性、若干の研磨性を有する微粒子である。

本発明のトナーは種々の方法により製造することが出来る。

例えば、芯物質を製造する場合、溶融混練し粉

砕する方法、芯物質を含む分散液を調製してスプレードライする方法、その他いかなる製造方法でも基本的に使用しうる。芯物質製造後、該芯物質に、所定の磁性粉粒子を混合付着させる。

混合付着させるために用いる手段はあらゆる混合機が適用可能であるが、軟質物質である芯物質に、均一にかつ芯物質表面に埋め込まれる程度にかなり強固に付着でき、トナー粒子の凝集付着による大粒径化がなく、また、一方、粉砕されて微粉化する事もない様な、たとえば、高速度流動攪拌機、ツイーンシエル等が適している。芯物質表面に付着した磁性粉粒子は前記した磁性粉量では、芯物質に対してほぼ一層以下であり、さらにある程度埋め込まれているため、磁性粉が脱落する事はほとんどない。

この芯物質表面に磁性粉を付着させた粒子に、外殻を形成する方法は種々の公知のカプセル化技術を利用することができる。例えば、スプレードライ法、界面重合法、コアセルベーション法、相分離法、in-situ 重合法など、米国特許

第338991号、同第3326848号、同第3502582号などに記載されている方法などが使用できる。本発明では、比較的、簡便な方法であるスプレードライ法が適している。この様にして得られたカプセルトナーに必要に応じて、前記の添加剤を混合付着させて使用する事も可能である。

このようにして製造される本発明のカプセルトナーは、第1図に示すように、芯物質1と外殻物質2の間に磁性体粒子を含有する層3から構成されている。このような構成のカプセルトナーは、芯物質内部に磁性粉を分散していないので、芯物質製造時に、磁性粉の分散を制御する必要がなく、さらに、粉砕等の微粉化の際に磁性粉の脱落がなく、遊離磁性粉や磁力の弱くなった、特に微粉化による面質の荒れや汚れや劣化、および複写機内部の汚れ等の問題は解決された。さらにトナー中の磁性粉含有量比が磁性粉の脱落が無いためにトナーの粒径により不均一になる事がないため、磁力とクーロン力のバランスが崩れる事がなく、特定

の粒径のトナーのみが、現像・転写され、繰り返し使用による劣化が生ずる事はない。一方、磁性粉の種類及び添加量と外殻の厚さを調整する事により、低磁力低抵抗トナー、高磁力高抵抗トナーをも簡単にかつ安定した製造性を持つトナーとして提供できる。低磁力低抵抗トナーは、トナー表面層の最近傍に磁性体層を設けて、トナーの表面抵抗をある程度低下させ、さらに、磁性粉量は従来の低抵抗トナーより少なくとも良いところから低磁力となる。一方、添加する磁性粉量は多くても、外殻を厚くすることにより抵抗を高く設定でき、高磁力高抵抗トナーも製造できる。

なお、トナーの粒径は1~50 μ 、好ましくは5~30 μ 程度が望まれ、そのため必要に応じて、分散作業者により粒径を調整する。

本発明のトナー組成物の使用形態は特に限定されない。二成分現像剤のトナーとして用いる場合は、荷電制御剤等でトナーの荷電性を調整して鉄粉等のキャリア材料と共に混合して用いる事が出来る。又、現像剤組成物中に磁性粉を混入し、二

成分現像剤のキャリア粒子として用いる事も、或いは一成分トナーとして用いる事もできる。キャリアとして用いる場合には、粒径がトナーと同程度かやや大きいもの(15~60 μ m)を用いるのがよい。本発明の組成物を用いることによつてキャリアとしての電気的特性を制御できる。磁性トナーとして用いる場合は電気的潜像の外、磁気的潜像を現像する事も可能である。

更に又、本発明のトナー組成物は圧力のみで優れた定着性を示すが、熱と圧力、或いは熱又は溶剤によつても勿論良好に定着しうる。

次に、本発明のマイクロカプセルトナーの効果について確認するため、種々試作実験してみた結果について説明しておく。なお、以下の例中、部は重量部を意味する。

[実施例-1]

ブタジエン系グラフト共重合体 20部

低分子量ポリエチレン 20部

を溶融混練後、粉砕して、粒径5~8ミクロンの芯物質を得る。この芯物質に、磁性粉末を50部

を、高速流動型攪拌機を用いて混合付着させ、スチレン-ブチルメタクリレート共重合体を20重量%溶解しているトルエン/メチルエチルケトン溶液に分散させ、スプレイドライ法にて乾燥する。これを分級し、粒径1.0~2.0 μ のトナーを得た。このトナーにカーボンブラック粉末を0.3重量%添加した。得られた現像剤をXEROX 2300[®]に一成分現像器をつけて改造した複写機を用い、1万枚の繰返し複写テストを行つたが、その間良好な画質を与え、現像剤の劣化もなかつた。又、減圧約20 kg/cm²で良好な定着画像が得られた。

〔比較例-1〕

ブタジエン系グラフト共重合体	20部
低分子量ポリエチレン	20部
スチレン-ブチルメタクリレート共重合体	10部

磁性粉末 50部

を溶解混練後、粉碎し、分級後、平均粒径1.2 μ のトナーを得た。このトナーにカーボンブラック粉末を0.3重量%添加した。得られた現像剤を

〔実施例-1〕と同様の方法にて、複写テストを行なつた。約100枚目から画像濃度の低下が見られ、同時に非画像部の汚れも目立つてきた。さらに1000枚目頃には、画像がザラついた様な感じのものとなつてきた。これはおそらく、トナー体積に対して磁性粉量比の低下した微粉が選択的に現像され、大粒径トナーが残つて、画像部の被覆率が低下したためと考えられる。

一方、50℃にて、3時間放置後、トナーのケッキングを調べたが、凝集体が多く、現像剤として使用できるレベルではなかつた。

発明の効果

本発明のマイクロカプセルトナーは、前述したような構成であるので、芯物質中の磁性粉の分散の制御は必要なく、且つ芯物質に対する磁性粉の組成比の偏りはなくなる。つまり、芯物質として、軟質の固体を用いた場合の問題が解消され、良好な画質が得られることになる。更に、マイクロカプセル構造であるので、定着性と保存性、環境安定性の両立が可能となる。

従つて、前述したように、本発明のマイクロカプセルトナーによれば、その構成及び構造を制御することにより、現像性、転写性、圧力定着性の著しく良好な現像剤を提供でき、また、あらゆる光導電性材料に対して良好な現像性、転写性を示す現像剤を提供できる。また、本発明によれば、反復現像に対して常に安定した現像性、転写性を示す現像剤、一般現像に対して安定な現像剤、プロセススピードの高低にかかわらず安定な現像剤、流動性、搬送性の良好な現像剤、耐プロツキング性、耐衝撃及び耐摩耗性の良好な現像剤、製造安定性の良好な現像剤、クリーニング性の良好な現像剤を提供できる。

4 断面の簡単な説明

縦付断面は本発明による静電荷現像用マイクロカプセルトナーの一実施例の構成を略示する断面図である。

1…芯物質、2…外皮、3…磁性体含有層。

